

#2

ROYAUME DE BELGIQUE

MINISTRE DES AFFAIRES ECONOMIQUES
ADMINISTRATION DE LA POLITIQUE COMMERCIALE



JC518 U.S. PTO

09/115229



07/14/98

Il est certifié que les annexes à la présente sont la copie fidèle de documents accompagnant une demande de brevet d'invention tels que déposée en Belgique suivant les mentions figurant au procès-verbal de dépôt ci-joint.

Bruxelles, le

-5. -6- 1998

Pour le Conseiller de l'Office
de la Propriété industrielle

CERTIFIED COPY OF
PRIORITY DOCUMENT

Le fonctionnaire délégué,

Best Available Copy

P. LAURENT
CONSEILLER ADJOINT



Scheelen et al
filed 7/14/98
Att, Doctel SLV4Y 3741.01



OFFICE DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PROCES-VERBAL DE DEPOT
D'UNE DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

Nr : 09700613

Aujourd'hui, le 14-7-1997 à 15 heures, minutes,

M MOREAU

agissant en tant que

☐
☐
☐
☐
☒
☐

Demandeur.
Employé du demandeur.
Employé d'un établissement effectif du demandeur.
Mandataire agréé.
Employé du mandataire agréé, M MARCKX Frieda
Avocat.

se présente à l'OFFICE DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE et y dépose une demande en vue d'obtenir un brevet d'invention relatif à COMPOSITION A BASE DE POLYETHYLENE ET PROCEDE DE FABRICATION D'OBJETS FACONNES A PARTIR DE LA COMPOSITION.

demandé par SOLVAY POLYOLEFINS EUROPE-BELGIUM
(Société Anonyme)
rue du Prince Albert, 44
B 1050 BRUXELLES (Belgique)

La demande, telle que déposée, contient les documents nécessaires pour obtenir une date de dépôt conformément à l'article 16, paragraphe 1er, de la loi du 28 mars 1984 sur les brevets d'invention.

Le déposant,

Moreau
14-7-1997

Bruxelles, le

Le fonctionnaire délégué,

Schiettecatte
SCHIETTECATTE W.
Conseiller adjoint

Composition à base de polyéthylène et procédé
de fabrication d'objets façonnés à partir de la composition.

La présente invention concerne une composition à base de polyéthylène, un procédé de fabrication d'objets façonnés et les objets façonnés à partir de cette composition. Elle concerne plus particulièrement une composition à base de polyéthylène haute densité contenant de faibles quantités d'un additif minéral
5 finement divisé et les objets façonnés à partir de cette composition, en particulier des tubes destinés au transport de fluides et, notamment, de fluides sous pression.

Il est connu d'améliorer les propriétés de glissement ("antiblocking") de films en polyéthylène de faible à moyenne densité par incorporation au polyéthylène de faibles quantités (environ 0,05 à 1%) de matières inorganiques
10 finement divisées, telles que le talc, le kaolin ou encore de la silice (brevet italien 719 725). Plus récemment, on a préconisé spécifiquement l'incorporation de 200 à 2500 ppm (0,02 à 0,25%) de talc pour améliorer les propriétés de glissement de films en polyéthylène ayant une masse volumique comprise entre 0,905 et 0,935 g/cm³ sans affecter notablement la transparence (brevet EP-B-60178).

15 Il est par ailleurs connu d'utiliser du polyéthylène et, en particulier du polyéthylène haute densité pour produire des tubes et des raccords pour le transport de fluides sous pression. Dans cette application, il est essentiel - pour des raisons évidentes de sécurité et de longévité des installations de transport des fluides - de disposer d'objets façonnés, tels que des tubes et des raccords, qui
20 présentent une résistance très élevée à la pression hydrostatique.

La présente invention a pour but de procurer une composition à base de polyéthylène haute densité qui présente une résistance à la pression hydrostatique et, dès lors, une résistance au fluage nettement améliorées.

A cet effet, l'invention concerne une composition à base de polyéthylène
25 dont la masse volumique standard mesurée à 23°C selon la norme ASTM D 792 est supérieure à 940 kg/m³ comprenant du talc en une quantité inférieure à 1 partie pour 100 parties en poids de polyéthylène.

Le talc utilisable dans les compositions selon l'invention peut être tout silicate de magnésium hydraté d'origine naturelle de formule générale
30 $3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Il peut contenir des quantités mineures d'oxydes métalliques tels que les oxydes d'aluminium, de fer et de calcium. Avantagusement, le talc a

une texture essentiellement lamellaire. Sa répartition granulométrique se situe, de préférence, entre 0,2 et 15 microns et sa granulométrie moyenne entre 1 et 5 microns.

La présente invention résulte de la constatation surprenante que l'addition
5 de faibles quantités de talc, inférieures à 1 partie en poids pour 100 parties en poids de polyéthylène haute densité, procure des compositions qui permettent la fabrication d'objets façonnés tels que des tubes dont la résistance au fluage est notablement améliorée sans affecter les autres propriétés mécaniques desdits objets façonnés, telles que la résistance à la propagation lente des fissures ("stress
10 cracking" ou ESCR).

Des résultats intéressants sont déjà obtenus avec une quantité de talc aussi faible que 0,01 partie pour 100 parties en poids de polyéthylène. Le plus souvent, la quantité de talc sera au moins égale à 0,03 partie en poids. En général, elle ne dépassera pas 0,5 partie en poids. D'excellents résultats sont obtenus avec une
15 quantité de talc comprise entre 0,05 et 0,25 partie pour 100 parties en poids de polymère d'éthylène.

Par polyéthylène, on entend désigner aux fins de la présente invention aussi bien les homopolymères de l'éthylène que ses copolymères avec un ou plusieurs monomères et leurs mélanges. Parmi, les comonomères utilisables, on
20 peut mentionner les oléfines linéaires ou branchées contenant de 3 à 8 atomes de carbone, telles que par exemple le butène, l'hexène et le 4-méthylpentène, ainsi que les dioléfines comprenant de 4 à 18 atomes de carbone, telles que le 4-vinylcyclohexène, le dicyclopentadiène, le 1,3-butadiène, etc. Les comonomères préférés sont le butène et l'hexène.

Généralement, la teneur totale en comonomère(s) du copolymère de l'éthylène s'élève à 0,01 % molaire au moins et le plus souvent à 0,05 % molaire au moins. La quantité totale de comonomère(s) ne dépasse habituellement pas 10 % molaire et le plus souvent 5 % molaire. On obtient de bons résultats avec des copolymères de l'éthylène contenant au total de 0,05 à 5 % molaire et plus
30 particulièrement encore de 0,3 à 2 % molaire de butène et/ou d'hexène. A titre d'exemples non limitatifs de copolymères de l'éthylène avantageusement mis en oeuvre dans les compositions selon l'invention, on peut mentionner les co- et terpolymères statistiques de l'éthylène et de butène et/ou d'hexène ou encore les copolymères à distribution bimodale des masses moléculaires obtenus par
35 polymérisation séquencée de mélanges d'éthylène et de butène et/ou d'hexène. Les copolymères à distribution bimodale obtenus par polymérisation séquencée

d'éthylène et d'un mélange d'éthylène et de butène conviennent particulièrement bien.

Avantageusement, on utilise du polyéthylène dont la masse volumique standard telle que définie plus haut est au moins égale à 943 kg/m³ et plus
5 particulièrement encore à 946 kg/m³. En général, la masse volumique standard ne dépasse pas 960 kg/m³ et plus particulièrement encore 955 kg/m³.

Le plus souvent, le polyéthylène mis en oeuvre dans la composition selon l'invention est en outre caractérisé par un indice de fluidité, mesuré à 190°C, sous
10 une charge de 5 kg selon la norme ISO 1133 (1991) d'au moins 0,07g/10min, les valeurs d'au moins 0,1g/10 min étant les plus courantes. L'indice de fluidité ne dépasse en général pas 5g/10 min et le plus souvent pas 2g/10min.

Outre le talc, la composition selon la présente invention peut comprendre des additifs usuels des polymères d'éthylène, tels que des stabilisants (par exemple des anti-acides, des anti-oxydants et/ou des anti-UV) et des agents de mise en
15 oeuvre ("processing aid"). La teneur de la composition en chacun de ces additifs est généralement inférieure à 1 %, de préférence inférieure à 0,5 %, en poids. La composition selon l'invention peut également comprendre des pigments. Le plus souvent, la teneur en pigments ne dépasse pas 5 % en poids de la composition et, plus particulièrement encore 3 % en poids.

20 La composition selon l'invention comprend généralement au moins 94 %, de préférence au moins 96 % en poids de polyéthylène.

Le mode de préparation de la composition selon l'invention n'est pas critique. Celle-ci peut être obtenue par tout moyen connu adéquat. On peut, par
25 exemple, incorporer le talc au polyéthylène en même temps que les additifs usuels à l'état de mélange en poudre. Une méthode alternative préférée consiste à mélanger le polyéthylène avec le talc et les additifs usuels à température ambiante, et ensuite à les mélanger à une température supérieure à la température de fusion du polyéthylène, par exemple dans un mélangeur mécanique ou une extrudeuse.

On peut aussi, dans un premier temps, préparer un mélange-maître
30 comprenant une première fraction de polyéthylène, le talc et les additifs usuels tels que définis ci-dessus, ce mélange-maître étant riche en talc. La teneur en talc de ce mélange-maître est en général de 0,5 à 5 % en poids, de préférence de 0,5 à 2 % en poids et, plus particulièrement de 0,75 à 1,5 % en poids. Ce mélange-maître est ensuite mélangé à la fraction restante de polyéthylène. Ces méthodes
35 permettent d'obtenir la composition sous la forme d'une poudre que l'on peut éventuellement soumettre ensuite à une granulation pour obtenir la composition à

l'état de granules. De manière connue, ces granules sont obtenus par extrusion de la composition en coupant le jonc sortant de l'extrudeuse en granules. Le procédé de granulation peut être effectué en alimentant une extrudeuse en un mélange préalablement préparé de polyéthylène avec le talc (et éventuellement les additifs usuels) et en recueillant des granules à la sortie de l'installation. Une variante du procédé de granulation consiste à introduire un mélange-maître tel que décrit ci-dessus et la fraction restante de polyéthylène dans l'extrudeuse.

La préférence est donnée aux compositions qui se trouvent à l'état de granules extrudés.

La composition selon l'invention présente généralement une masse volumique standard (mesurée tel que défini ci-dessus) supérieure à 940 kg/m^3 et, le plus souvent, au moins égale à 945 kg/m^3 et plus particulièrement encore à 947 kg/m^3 . En général, la masse volumique standard de la composition ne dépasse pas 970 kg/m^3 et plus particulièrement 965 kg/m^3 .

La composition selon l'invention présente habituellement un indice de fluidité, mesuré à 190°C , sous une charge de 5 kg selon la norme ISO 1133 (1991) d'au moins 0,07 g/10min, les valeurs d'au moins 0,1 g/10 min étant les plus courantes. L'indice de fluidité ne dépasse en général pas 5 g/10 min et le plus souvent pas 2 g/10min.

La composition selon l'invention conduit par mise en oeuvre à l'état fondu à des objets façonnés qui présentent une résistance au fluage très nettement améliorée, par comparaison avec des compositions identiques ne contenant pas de talc.

La composition selon l'invention peut être mise en oeuvre selon tous les procédés classiques de fabrication d'objets façonnés en polyéthylène, tels que les procédés d'extrusion, d'extrusion-soufflage, d'extrusion-thermoformage et d'injection. Elle convient bien pour l'injection de raccords pour tubes. Elle convient tout particulièrement bien pour l'extrusion de tubes, en particulier de tubes destinés au transport de fluides sous pression, tels que de l'eau et du gaz.

La présente invention concerne dès lors également un procédé de fabrication d'objets façonnés à partir de la composition selon l'invention. L'invention concerne en particulier un procédé de fabrication de raccords pour tubes par injection d'une composition selon l'invention. L'injection de la composition selon l'invention s'effectue dans les installations et dans les conditions d'injection usuelles des compositions à base de polymères d'éthylène à des températures situées, de préférence aux environs de 240 à 280°C .

L'invention concerne également un procédé pour l'extrusion de tubes, notamment de tubes destinés au transport de fluides, en particulier des fluides sous pression. L'extrusion de la composition selon l'invention, se trouvant de préférence à l'état de granules extrudés, s'effectue dans les installations et dans les conditions
5 d'extrusion usuelles des compositions à base de polymères d'éthylène bien connues de l'homme du métier à des températures situées aux environs de 185 à 210°C.

L'invention concerne également les objets façonnés à partir de la composition selon l'invention et, en particulier les raccords pour tubes obtenus
10 par injection de la composition et les tubes obtenus par extrusion de la composition. L'invention concerne plus particulièrement les tubes destinés au transport de fluides notamment de fluides sous pression, façonnés par l'extrusion de la composition selon l'invention. Outre une résistance à la pression hydrostatique, c'est-à-dire une tenue au fluage, nettement améliorée, les tubes
15 fabriqués au moyen de la composition selon l'invention présentent une très bonne résistance à la fissuration lente (stress-cracking).

L'exemple qui suit est destiné à illustrer l'invention. La signification des symboles utilisés dans cet exemple (ainsi que dans l'exemple de référence), les unités exprimant les grandeurs mentionnées et les méthodes de mesures de ces
20 grandeurs sont explicitées ci-dessous.

MVS = masse volumique standard mesurée à 23°C selon la norme ASTM D 792.

MI₅ = indice de fluidité, mesuré à 190°C, sous une charge de 5 kg selon la norme ISO 1133 (1991).

25 t = résistance au fluage exprimée en terme de temps à la rupture, mesurée selon la norme ISO 1167 (1996), à 20°C sur un tube ayant un diamètre de 50 mm et une épaisseur de 3 mm et sous une contrainte circonférentielle de 12,4 MPa.

ESCR = résistance à la propagation lente de fissures, exprimée en terme de
30 temps à la rupture, mesurée sur un tube entaillé selon la méthode décrite dans la norme ISO F/DIS 13479 (1996), à 80 °C sur un tube ayant un diamètre de 110 mm et une épaisseur de 10 mm et sous une contrainte de 4,6 MPa.

RCP = résistance à la propagation rapide de fissures, mesurée à une
35 température de -15°C selon la méthode S4 décrite dans norme ISO

F/DIS 13477(1996) sur un tube ayant un diamètre de 110 mm et une épaisseur de 10 mm.

Exemple 1

- Une composition a été préparée comprenant, par kg de composition, les
- 5 ingrédients suivants :
- 989,9 g d'un copolymère de l'éthylène comprenant une distribution bimodale de masse moléculaire, ayant un MI_5 de 0,45 g/10 min et une MVS de 948,5 kg/m³. Ce copolymère comprend 50 % en poids d'un homopolymère de l'éthylène et 50 % en poids d'un copolymère de l'éthylène et du butène
 - 10 comprenant 1 % molaire d'unités monomériques dérivées du 1-butène,
 - 4,6 g d'un mélange de pigments bleu, noir et blanc,
 - 2,5 g d'un agent anti-oxydant,
 - 1 g de stéarate de calcium,
 - 1 g d'un agent anti-UV, et
 - 15 - 1 g de talc de qualité STEAMIC[®]00S (LUZENAC). Ce talc présente une structure lamellaire. Il est constitué de particules dont le diamètre varie de 0,3 à 10 µm, la granulométrie moyenne étant de 1,8 µm.

Cette composition a été granulée à une température de 210°C sur une extrudeuse-granulatrice ZSK 40 (commercialisé par la société Werner & Pfleider). Les granules obtenus présentaient un MI_5 de 0,44 g/10 min et une MVS de 951,9 kg/m³.

Puis des tubes ont été fabriqués par extrusion de ces granules sur une extrudeuse de type monovis (type Battenfeld) à 190°C.

Les propriétés mécaniques mesurées sur ces tubes sont présentées dans le

25 tableau I.

Exemple comparatif

Une composition identique à celle de l'exemple 1 a été préparée sauf qu'elle ne comprenait pas de talc. Cette composition a été granulée et des tubes ont été fabriqués dans les mêmes conditions que dans l'exemple 1. Les granules

30 présentaient un MI_5 de 0,43 g/10 min et une MVS de 951,4 kg/m³.

Les propriétés mécaniques mesurées sur ces tubes sont présentées dans le tableau I.

Tableau I

	Exemple 1	Exemple comparatif (composition sans talc)
t (heures)	342	134
ESCR (heures)	> 2500	> 2500
RCP (bar)	2 à 3	2 à 3

5 Ces essais montrent que la composition de l'exemple 1 comprenant une faible quantité de talc permet d'obtenir des tubes ayant une résistance à la pression hydrostatique (résistance au fluage) nettement améliorée par rapport à une composition identique ne comprenant pas de talc.

RE V E N D I C A T I O N S

1 - Composition à base de polyéthylène, caractérisée en ce que le polyéthylène présente une masse volumique standard mesurée à 23°C selon la norme ASTM D 972 supérieure à 940 kg/m³ et en ce qu'il comprend du talc en
5 une quantité inférieure à 1 partie pour 100 parties en poids de polyéthylène.

2 - Composition à base de polyéthylène selon la revendication 1, caractérisée en ce que le talc présente une texture essentiellement lamellaire.

3 - Composition à base de polyéthylène selon les revendications 1 ou 2, caractérisée en ce que le talc présente une répartition granulométrique située entre
10 0,2 et 15 microns et une granulométrie moyenne entre 1 et 5 microns.

4 - Composition à base de polyéthylène selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisée en ce que la quantité de talc est comprise entre 0,05 et 0,25 partie pour 100 parties en poids de polyéthylène.

5 - Composition à base de polyéthylène selon l'une quelconque des
15 revendications 1 à 4, caractérisée en ce que le polyéthylène est choisi parmi les homopolymères et les copolymères de l'éthylène contenant au total de 0,01 à 10 % molaire de comonomères présentant une masse volumique standard supérieure à 943 kg/m³ et ne dépassant pas 960 kg/m³ et un indice de fluidité, mesuré à 190°C sous une charge de 5 kg selon la norme ISO 1133 (1991) de 0,07
20 à 5 g/10min.

6 - Composition à base de polyéthylène selon la revendication 5, caractérisée en ce que le polyéthylène est choisi parmi les copolymères de l'éthylène contenant au total de 0,05 à 5 % molaire de butène et/ou d'hexène.

7 - Composition à base de polyéthylène selon l'une quelconque des
25 revendications 1 à 6, caractérisée en ce qu'elle se trouve à l'état de granules extrudés.

8 - Procédé de fabrication d'objets façonnés à partir de la composition conforme à l'une quelconque des revendications 1 à 7.

9 - Procédé de fabrication d'objets façonnés selon la revendication 8,
30 caractérisé en ce qu'il est appliqué à l'extrusion de tubes, en particulier des tubes

destinés au transport de fluides sous pression, ou à l'injection de raccords pour tubes.

10 - Tubes façonnés par extrusion d'une composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 7.

5 11 - Raccords pour tubes façonnés par injection d'une composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 7.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER: _____**

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.